

PAT-NO: JP405072512A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05072512 A

TITLE: LIGHT SCATTERING TYPE
LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

PUBN-DATE: March 26, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KITAMURA, TERUO

ISOGAI, MASATO

ABE, HIDETOSHI

TANNO, SEIKICHI

OISHI, TOMOJI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

HITACHI LTD

N/A

APPL-NO: JP03231487

APPL-DATE: September 11, 1991

INT-CL (IPC): G02F001/1333

US-CL-CURRENT: 349/84, 349/FOR.113

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a liquid crystal display element having high transmissivity in a bright area, higher contrast, and high reliability by using a metal oxide layer for which liquid crystals are dispersed in a transparent metal oxide matrix.

CONSTITUTION: On transparent substrates 1, 6 a transparent electrode 2 having a desired pattern is formed and a metal oxide layer 3 in which nematic liquid crystals 4 are dispersed granularly is held there between. Therefore, this layer is formed as a complete metal oxide by irradiation of light and heat so that it is extremely stable physically and chemically. Namely, no absorption of water is caused even when the element is left in normal air. Deterioration can be prevented not only in the matrix part of the metal oxide layer 3 but in the liquid crystal dispersed therein. Since the layer 3 has high hardness, the leakage of the liquid crystal or the variation of the interval between the substrates is prevented. Therefore, a sealing member which is essential for a conventional liquid

crystal element is not necessary.
This display element may have only single
sheet of substrate 1 since the metal
oxide layer 3 has high hardness.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-72512

(43)公開日 平成5年(1993)3月26日

(51)Int.Cl.⁵

G 0 2 F 1/1333

識別記号

片内整理番号

8806-2K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数11(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-231487

(22)出願日 平成3年(1991)9月11日

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 北村 輝夫

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日

立製作所日立研究所内

(72)発明者 磯貝 正人

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日

立製作所日立研究所内

(72)発明者 阿部 英俊

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日

立製作所日立研究所内

(74)代理人 弁理士 高田 幸彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光散乱型液晶表示素子

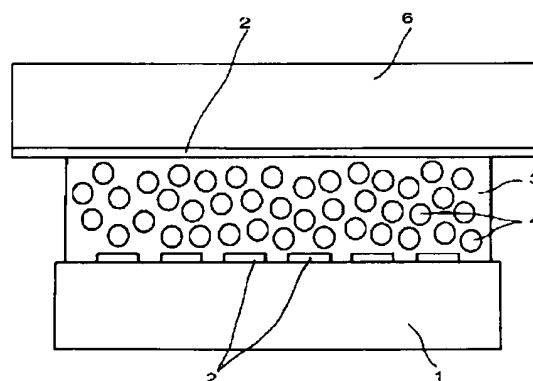
(57)【要約】

【目的】明部の光透過率が高く、高コントラスト化が可能で、信頼性の高いOA機器用情報ディスプレイに適した液晶表示素子を提供すること。

【構成】透明な基板1、6上に所望のパターン状に透明電極2が形成されており、その間に液晶4が粒状に分散された金属酸化物層3が挟持された構成からなる光散乱型液晶表示素子。

【効果】本発明によれば、入射光を有効に利用できるために、偏光子やバックライトを使用することなしに、明部の光透過率が高く、高コントラスト化が可能な、信頼性の高い液晶表示素子を提供可能である。

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項1】対向配置された少なくとも一方が透明な基板と、前記基板の対向面の各々に設けられた少なくとも一方が透明な電極と、前記電極間に挟持された透明な金属酸化物層を有する光散乱型液晶表示素子であって、前記金属酸化物層は液晶が透明な金属酸化物マトリックス中に分散されたものであることを特徴とする光散乱型液晶表示素子

【請求項2】対向配置された少なくとも一方が透明な電極と、前記電極間に挟持された透明な金属酸化物層を有する光散乱型液晶表示素子であって、前記金属酸化物層は液晶が透明な金属酸化物マトリックス中に分散されたものであることを特徴とする光散乱型液晶表示素子

【請求項3】対向配置された少なくとも一方が透明な基板と、前記基板の対向面の各々に設けられた少なくとも一方が透明な電極と、前記電極間に挟持された透明な金属酸化物層を有する光散乱型液晶表示素子であって、一方の電極は透明な基板の上に保持されており、他方の電極は上記金属酸化物層により保持されており、かつ前記金属酸化物層は液晶が透明な金属酸化物マトリックス中に分散されたものであることを特徴とする光散乱型液晶表示素子

【請求項4】請求項1～3において、液晶がネマチック液晶、コレステリック液晶またはスメクチック液晶であることを特徴とする光散乱型液晶表示素子

【請求項5】請求項1～3において、透明な金属酸化物マトリックス中に分散された液晶の平均粒径が0.1～6 μ mであることを特徴とする光散乱型液晶表示素子、

【請求項6】請求項1～3において、液晶が二色性色素を含むことを特徴とする光散乱型液晶表示素子

【請求項7】請求項1～3において、液晶の常光及び異常光に対する屈折率 n_o 、 n_e と、金属酸化物マトリックスの屈折率 n_g の間に、 $n_o \leq n_g \leq n_e$ の関係式が成り立つことを特徴とする光散乱型液晶表示素子

【請求項8】請求項1～3において、金属酸化物層の厚さが1～30 μ mであることを特徴とする光散乱型液晶表示素子、

【請求項9】請求項1において、対向配置された少なくとも一方が透明な基板の一方の基板はガラスからなり、他方の基板は高分子の膜からなることを特徴とする光散乱型液晶表示素子

【請求項10】請求項1～3において、液晶が分散された金属酸化物層は、金属アルコキシド化合物と水の混合物を光照射により加水分解して形成された水溶性の重合体のゾルに液晶を混合して分散し、これを光照射、加熱して脱水縮合反応により形成されたものであることを特徴とする光散乱型液晶表示素子、

【請求項11】対向配置された少なくとも一方が透明な基板と、前記基板の対向面の各々に設けられた少なくとも一方が透明な電極と、前記電極間に挟持された透明な

金属酸化物層を有する光散乱型液晶表示素子からなる画像表示装置であって、前記金属酸化物層は液晶が透明な金属酸化物マトリックス中に分散されたものであることを特徴とする画像表示装置

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は液晶を用いた表示素子に係り、特にオフィス用情報機器（OA機器）、情報映像機器に使用する光散乱型液晶表示素子に関する

【0002】

【従来の技術】現在は、情報ディスプレイ用表示素子として、TN（Twisted Nematic）モードとSTN（Super Twisted Nematic）モードを代表とするネマチック液晶を使用するタイプが広く用いられている。該表示素子を用いた方式はCRT（Cathode-Ray Tube）ディスプレイに比べて消費電力が少なく、薄型の表示パネルが実現できる長所を持ち、パーソナルコンピュータ、ワードプロセッサ等のOA機器に幅広く用いられている。しかし、該ネマチック液晶を使用する表示方式は液晶セルを2枚の偏光子で挟持するタイプであり、入射した光を有効に利用しているとは云えず、バックライトを付設するなどの明るさ向上策が必要である

【0003】偏光子を用いない液晶表示方式としては、White-Taylor型ゲスト-ホスト素子（ジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス、45巻、4718-4723頁、1974年）、PDLCP（polymer Dispersed Liquid Crystal：特開昭58-501631号）表示方式が提案されている。PDLCP方式は高分子マトリックス中に誘電異方性が正のネマチック液晶を粒状（数 μ m程度）に分散させた液晶層を用いることに特徴がある。該方式では、偏光子が不要であり、入射した光を有効に活用でき明るい表示となる。しかしながら、十分な表示コントラストを得るにはセル膜厚が数十 μ m以上必要となり、その駆動電圧が数十Vとなる。また、該方式は高分子マトリックスとしてポリビニルアルコールなどの水溶性の有機高分子を用いるために、液晶表示素子を放置した状態で水分を吸収し、表示性能が低下したり消費電流が増加するなどの素子の信頼性の面での問題がある。また、金属酸化物に液晶のマイクロカプセルを分散した層を用いた表示素子あるいは光変調素子が知られている（特開平1-145636号、同平1-147423号）。しかし、該方法は液晶をマイクロカプセル化する有機物被覆剤が安定性に乏しく、液晶表示素子の信頼性が得られない

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の従来技術の問題点を解決し、OA機器用直視型情報ディスプレイに適した液晶表示素子を提供することにある。即ち、明部の光透過率が高く（入射光を有効に活用できる）コントラストが高く、しかも信頼性の高い液晶表示素子を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は下記に示すとおりである。上記目的は、該技術手段により達成できる。

【0006】その第1の発明は、対向配置された少なくとも一方が透明な基板と、前記基板の対向面の各々に設けられた少なくとも一方が透明な電極と、前記電極間に挟持された透明な金属酸化物層を有する光散乱型液晶表示素子であって、前記金属酸化物層は液晶が透明な金属酸化物マトリックス中に分散されたものであることを特徴とする光散乱型液晶表示素子である。第2の発明は上記第1の発明における対向配置された透明な基板を除いた構成の光散乱型液晶表示素子である。第3の発明は、上記第1の発明における一方の電極が透明な基板上に、他の電極は金属酸化物層により保持されてなる構成の光散乱型液晶表示素子である。また、第4の発明は上記光散乱型液晶表示素子からなる画像表示装置である。

【0007】本発明において、金属酸化物層は液晶を金属酸化物マトリックス中に分散させた層を用いることに特徴がある。該金属酸化物層は下のようにして作られる。液晶を金属酸化物マトリックス中に分散させる手段として、金属アルコキシド化合物と水の混合物を光照射により加水分解して形成された水溶性の重合体のゾルに液晶を混合して分散し、これを更に光照射、室温～150℃で加熱して脱水縮合反応することにより提供できる。加熱温度が200℃以上となると液晶が熱分解を開始するので、200℃以下、好ましくは50～150℃で加熱することがよい。

【0008】液晶の金属酸化物マトリックス中への分散は、前記のゾルの粘度が1～100cP、好ましくは2～30cPの状態では液晶を該ゾルにホモミキサーなどの混合機を用い混合撹拌を行い、液晶の平均粒径が0.1～6μm、好ましくは0.5～3μmで、粒子が各々分離した状態となるようにすることが好ましい。

【0009】ここで言う金属酸化物とは、金属の元素としてAl、Be、Mg、Pb、Ti、In、Zn、Zr、Siなどの酸化物であり、本発明ではこれらを金属酸化物単体あるいは2種以上を併用して用い得る。なお、液晶表示素子としては光を十分に透過させることが必要であり、これらのうち特に可視光の透過性の良好なAl、Mg、Si、Tiの金属酸化物が望ましい。ただし、これらのものの透明性には気孔、異相、結晶粒界なども影響し、これらを制御することが重要である。

【0010】金属酸化物マトリックスに分散する液晶はネマティック液晶、コレステリック液晶またはスメクティック液晶のいずれを用いても良い。低電圧での駆動を達成するには特にネマティック液晶が望ましい。ネマティック液晶の中では、特に分子長軸方向の誘電率異方性が大きく、屈折率異方性の大きなものの方が望ましい。また、スメクティック液晶のなかでは、スメクティック

A液晶や強誘電性を示すカイラルスメクティック液晶の液晶が望ましい。また、ゲストホスト型表示も本発明により達成できるが、2色性色素の混合にもネマティック液晶が望ましい。またここで、液晶の屈折率はどんな値のものでも使用可能であるが、液晶の常光及び異常光に対する屈折率 n_o 、 n_e とマトリックスの屈折率 n_g の間には、 $n_o \leq n_g \leq n_e$ なる関係式が成り立つことが望ましく、理想的には $n_o = n_g = n_e$ が望ましい。前記ネマティック液晶の誘電率 ϵ_l （液晶分子の長軸方向の誘電率）は前記マトリックス材料の誘電率 ϵ_g と略等しいことが望ましく、誘電率異方性 $\Delta\epsilon$ は低電圧駆動のためにできるだけ大きいことが望ましい。

【0011】本発明の基本的な構成は、対向配置された少なくとも一方が透明な基板と、前記基板の対向面の各々に設けられた少なくとも一方が透明な電極と、前記電極間に挟持され且つ液晶の小滴を含んだ透明な金属酸化物層よりなり、金属酸化物層の厚さには特に制限はないが、十分に低い電圧で動作が可能で、十分な表示コントラストを得るには1～30μmの厚さが望ましい。30μm以上では駆動電圧が高くなり、1μmではコントラストが十分でない。

【0012】本発明の金属酸化物層の製造には金属アルコキシドを加水分解、重合して金属の酸化物を得るゾルゲル法を用い得るが、特に光の照射によって加水分解、重合などの温度を低下させる方法が望ましい。さらに、本発明の金属酸化物層は硬度が高く、堅牢であるので両側を液晶表示に從來から使用されている透明電極付きのガラス基板で挟持するばかりでなく、ガラス基板は少なくとも一方に用いればよく、他方は保護のための薄膜でも良い。また、硬度が高く、耐水性なども良好であるので通常の液晶素子に用いられるシール部はなくても使用が可能である。

【0013】

【作用】図1は本発明の基本的な構成である。透明な基板1、6上に所望のパターン状に透明電極2が形成されており、その間にネマティック液晶4が粒状に分散された金属酸化物層3が挟持されている。なお、通常の液晶表示では液晶の流出を防止し、また2枚の基板の間隔を一定に保つ等の目的で、液晶の周囲には有機接着剤によるシール部が設けられているが、本発明の基本的な構成においてはシール部は設けても設けなくても良い。

【0014】図2は本発明の基本的な構成の応用例である。透明な基板1上に所望のパターン状に透明電極2が形成されており、その上に液晶4が粒状に分散された金属酸化物層3が形成されている。さらに、その上に透明電極2'、および保護膜5が形成されている。

【0015】上記の構成において、液晶の粒状に分散した金属酸化物層は光照射と加熱により完全に金属の酸化物となっているため、物理、化学的に極めて安定である。すなわち、通常の空气中に放置しても水分を吸収す

5

ることなく、金属酸化物層のマトリックス部はもろく分散した液晶が劣化することを防止できる。また、金属酸化物層の硬度は高いため、液晶の漏出や基板間隔の変動を防止できる構造となっており、従来の液晶素子に不可欠であったシール部は基本的に不要である。

【0016】また、金属酸化物層が高硬度のために、2枚の基板で必ずしも挟持する必要はなく、図2に示すような構成も可能である。すなわち、1枚の基板上に液晶が粒状に分散された金属酸化物層を形成しておき、金属酸化物層の対向面に透明電極、さらにその上に絶縁などのための保護膜を形成した素子構造とすることもできる。観察側の素子表面と液晶部とが離れた場合には、視角すなわち斜めから見た場合に、実際の表示部分に対して視差が生じたりして、実際の表示パターンが誤認されることが多い。しかし、本発明によって素子表面と液晶部との距離が極めて短くなり、視差が生じない液晶素子の提供が可能となった。

【0017】本発明に云う液晶が粒状に分散された金属酸化物層の形成、特に光照射による低温での形成法について説明する。金属アルコキシド例えばテトラエトキシシランのエタノール溶液を作製しておき、これを水に加えて攪拌し均一な溶液を作る。これに光を照射すると、アルコキシドの部分的加水分解に伴い金属アルコキシドの部分的な重合が起こり、溶液の粘度が上昇する。適当な粘度となったところで光照射を止め、所定の液晶例えばネマティック液晶を加え、激しく攪拌する。液晶が粒状となった所で攪拌を止め、得られた粘潤な溶液をガラス基板の上に塗布する。次いで、液晶が熱分解しない温度に加熱しながら再度光照射すると硬度の高い金属酸化物の膜が得られる。但し、上記の製法は一般的なもので、用いる金属アルコキシドによって処理の順番が異なる場合もある。

【0018】本発明で用いる金属アルコキシドは、基本的には何の制限もなく、水と溶解しうるアルコール等の溶剤と水の混合物に溶解し、光照射によって加水分解反応が進行するものであれば良い。

【0019】本発明に云う金属酸化物は、電気抵抗が低く導電性を示すもの以外に特に制限はないが、望ましくは可視光を良く透過させるものが良く、またその誘電率は余り大きくないことが望ましい。また、屈折率も液晶とほぼ同等で、液晶の常光及び異常光に対する屈折率 n_o 、 n_e と金属酸化物マトリックスの屈折率 n_f の間には、 $n_o \leq n_f \leq n_e$ なる関係式が成り立つことが望ましい。さらに、本発明の金属酸化物は用いる金属が単一の元素であっても良いが、屈折率や誘電率を調節するために2種以上の金属元素の混合物であっても良い。

【0020】本発明の主眼とする所は、導電性を示さず且つ透明な金属酸化物でマトリックス構造体を構成し、そのマトリックス中に液晶を粒状に分散させることに特徴がある。マトリックス中の液晶の粒は、完全な球形で

6

なくともまた完全な独立体でなくとも本発明に用いるが、各液晶の粒は独立していることが望ましい。また、主眼とする第二点は、上記のマトリックスを少なくとも一方が透明である対向配置された電極で挟持し、電界印加により光の透過または反射を制御あるいは変調することにある。対向配置された電極は上記のマトリックス上に形成あるいは設置されていれば良いが、均一な厚さにマトリックスを作製する上で一方の電極はガラス基板上に設置されている方が望ましい場合もある。

【0021】

【実施例】以下、実施例を示して本発明をさらに詳細に説明する。

【0022】〔実施例1〕テトラエトキシシラン8gをエタノール50mlと水50mlの混合物に溶解し、溶液をガラス製容器に入れ低圧水銀灯にて光照射を行なう。溶液の粘度が数10cPに上昇したところで光照射を止め、これをビーカーに移しネマティック液晶E-7（BDH社製）を36gを加えて、ホモミキサーを用い回転数1000rpmにて10分間混合し、乳化させた。次に、1時間程度放置して、泡の無くなるのを待った後、注射器によってITO（Indium Tin Oxide）透明電極付ガラス板上に取り出した後、スキージを使って約50 μ mの膜厚に塗布した。これを150℃に加熱し、再び低圧水銀灯にて光照射を行なった。完全にゲル化したことを確認後、更に130～150℃で2時間加熱を続けた。この上にエポキシ系接着剤を薄く塗布してから透明電極付ガラス板をラミネートし液晶素子を完成させた。

【0023】この液晶素子は電圧を印加しない状態では不透明であったが、1kHz50Vの交流矩形波を印加すると透明状態となり、電圧印加の有無によって光の透過量を制御できる表示素子であることを確認した。

【0024】〔実施例2〕実施例1と同様の手順で、原料の金属アルコキシドにテトラエトキシシランとテトラエトキシチタンの当重量混合物8gを用いて液晶素子を作製した。同様に2枚の透明電極付きガラス基板で液晶素子とし、1kHz40Vの交流矩形波を印加すると透明状態となり、電圧印加の有無によって光の透過量を制御できる素子であることが分かった。

【0025】〔実施例3〕実施例1と同様の手順で、原料の金属アルコキシドにトリエトキシアルミニウム8gを用いて液晶表示を作製した。同様に2枚の透明電極付きガラス基板で液晶素子とし、1kHz40Vの交流矩形波を印加すると透明状態となり、電圧印加の有無によって光の透過量を制御できる表示素子であることを確認した。

【0026】〔実施例4〕実施例1と同様の手順で、原料の金属アルコキシドにテトラエトキシシランとトリエトキシアルミニウムの当重量混合物8gを用いて液晶素子を作製した。同様に2枚の透明電極付きガラス基板で液晶素子とし、1kHz50Vの交流矩形波を印加すると透明状態となり、電圧印加の有無によって光の透過量を制御

できる表示素子であることを確認した。

【0027】（実施例5）テトラエトキシシラン8gをエタノール50mlと水50mlの混合物に溶解し、溶液をガラス製容器に入れ低圧水銀灯にて光照射を行なう。溶液の粘度が数10cPに上昇したところで光照射を止め、これをヒーカーに移しネマチック液晶E-7（BDH社製）を6g加えて、ホモミキサーを用い回転数10000rpmにて10分間混合し、乳化させた。次に、1時間程度放置して、泡の無くなるのを待った後、注射器によってITOの透明電極付ガラス板上に取り出した後、スキージを使って約50nmの膜厚に塗布した。これを150℃に加熱し、再び低圧水銀灯にて光照射を行なった。完全にゲル化したことを確認後、更に130～150℃で2時間加熱を続けた。ここでできた酸化シラン膜の上に酸化スズを約800Å蒸着して対向電極と*

表

*し、液晶素子を完成させた。この液晶素子は電圧を印加しない状態では不透明であったが、1kHz50Vの交流矩形波を印加すると透明状態となり、電圧印加の有無によって光の透過量を制御できる表示素子であることを確認した。なお、この液晶素子では蒸着した透明電極側からみた場合、素子を見る角度によって視差は生じていないことが分かった。

【0028】上記実施例1から5の素子に1kHz50Vの矩形波を印加した際の、光の透過強度を測定した。測定に用いた光学系は通常の透過光測定のもので、液晶素子の鉛直線方向の光透過率を測定した。結果を表1に示す。

【0029】

【表1】

1

	明部の透過率	暗部の透過率
実施例1	82%	9%
実施例2	79%	11%
実施例3	89%	9%
実施例4	84%	12%
実施例5	86%	10%

【0030】上記結果から、本発明によれば明部の透過率の高い、しかも表示コントラストも高い液晶表示素子を実現することができる。

【0031】上記実施例1から5の素子を70℃95%※

表

※RHに30日間放置後、上記と同様にして表示性能を調べた。結果を表2に示す。

【0032】

【表2】

2

	明部の初期透過率	明部の30日後透過率
実施例1	82%	81%
実施例2	79%	79%
実施例3	89%	89%
実施例4	84%	81%
実施例5	86%	86%

【0033】上記結果から、本発明によれば高温高湿下★50★に長時間放置しても明部の透過率には殆ど変化がない高

い液晶表示素子を実現できることが分かる。しかも、液晶部が漏出したり、酸化金属の膜がふくれたりすることもなく、本発明によって液晶部をシールするシールを用いなくとも信頼性の高い液晶素子が実現できる。

【0034】〈比較例〉ポリビニルアルコール（クラレポパール405）の10%水溶液を作製しておき、この10%をビーカーにとり上記液晶E-7を1g加えて激しく攪拌し乳化させる。これを放置して気泡を取り去ったのち、透明電極を付したガラス基板上にスキージを使って約50 μ mの膜厚に塗布し、60℃に加熱乾燥後、他の1枚の透明電極を付したガラス基板でポリビニルアルコールをサンドイッチして液晶素子を完成させた。

【0035】この液晶素子は良好な明部の透過率の高い、しかも高い表示コントラストを示したが、表2と同一の高温高湿条件に放置した所、液晶の漏出、素子の膨れが起こり、液晶素子として働かない状態となってしまった。

【0036】

【発明の効果】本発明によれば、上述したように信頼性が高く、明るいディスプレイが実現できるので、反射型や透過型の良好なディスプレイが提供できる。また、薄型軽量で視差の生じない、また簡単なプロセスで液晶素子を製造することが出来るので、携帯用のパーソナルコンピュータ、ワードプロセッサ等に適用すればさらに軽量で持ち運びに便利なものとなる効果がある。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】本発明の一実施例の基本構成を示す素子断面図である

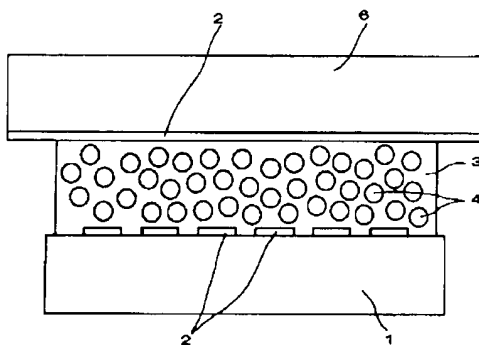
【図2】本発明の一実施例の基本構成を示す素子断面図である

【符号の説明】

1…透明基板、2、2'…透明電極、3…金属酸化物マトリックス、4…ネマチック液晶、5…保護膜、6…透明基板

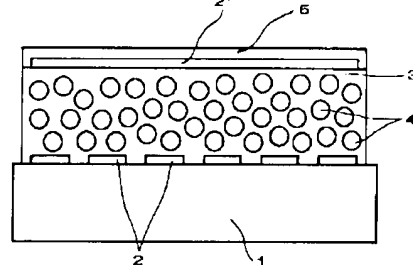
【図1】

図 1



【図2】

図 2



フロントページの続き

(72)発明者 丹野 清吉
茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 大石 知司
茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内